

Prodn. of methyl ester(s) of fatty acids - by esterification of corresp. fatty acids with methanol, at elevated temp. and pressure

Patent Number : SU-671223

International patents classification : C07C-069/24 C07C-067/08

• Abstract :

SU-671223 A Esterification of 7-9C fraction or 10-16C fraction of fatty acids with methanol, at elevated temp. and pressure, is conducted at 125-135 deg.C and pressure 7-10 at. and at molar ratio of fatty acids to methanol as 1:2, with subsequent removal of water and additional esterification of remaining reaction mixt. with methanol, at temp. 125-135 deg.C and pressure 7-10 at., and at the molar ratio of reaction mass to methanol as 1:1. The mixt. of methanol and synthetic fatty acids at ratio as above, is supplied into 1st esterification reactor and esterified under conditions as above for 6 hrs., then the prods. pass to distn. column, where water and methanol are sepd. at atmos. pressure and temp. at the bottom of column 120-130 deg.C, and sepd. methyl ester(s) are mixed with equimolar amt. of methanol, heated to reaction temp. and supplied to 2nd esterification reactor, where they are again esterified for 6 hrs.

The method simplifies process technology owing to use of reduced temp. and pressure, elimination of need for use of acid-resistant equipment and redn. of number of side reactions.

USE/ADVANTAGE - As improved method of prodn. of methyl esters of fatty acids, used in synthesis of primary alcohols, alkylamides, plasticisers etc. The method simplifies process technology. Bul.39/23.10.9 (Dwg. 0/0)

• Publication data :

Patent Family : SU-671223 AI 19921023 DW1993-39 C07C-

069/24 4p * AP: 1976SU-2430950 19761215

Priority n° : 1976SU-2430950 19761215

Covered countries : 1

Publications count : 1

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (DYSH/) DYSHLOVOI V I

Inventor(s) : DYSHLOVOI VI; LOGVINOVA NI; MAKAROV SV

• Accession codes :

Accession N° : 1993-309881 [39]

Sec. Acc. n° CPI : C1993-138140

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A08-P04 E10-G02H

Derwent Classes : A60 E19

Compound Numbers : 9339-E4101-P

• Update codes :

Basic update code :1993-39

Others :

API Access. Nbr

API 9354788

THIS PAGE BLANK (USPTO)

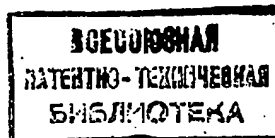


СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 671223A1

(51) С 07 С 69/24, С 07 С 67/08

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО СССР
(ГОСПАТЕНТ СССР)



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

- (21) 2430950/04
(22) 15.12.76
(46) 23.10.92. Бюл. № 39
(72) В.И. Дышловой, С.В. Макаров,
В.И. Бавика, Р.А. Горбачева, Н.И. Лог-
винова, В.Ф. Смовж, Е.С. Карюкин,
А.Ш. Юсупов и А.С. Садыков
(53) 547.458.82.07 (088,8)
(56) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛОВЫХ
ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ путем этерифи-
кации фракции жирных кислот, содер-
жащей C_7-C_9 или $C_{10}-C_{16}$ метанолом

2

при нагревании и повышенном давле-
нии, отличающийся тем,
что, с целью упрощения технологии
процесса, этерификацию проводят при
температуре 125-135°C и давлении
7-10 ати, при молярном соотношении
жирные кислоты : метанол - 1:2 с по-
следующим удалением воды и доэтери-
фикацией оставшейся реакционной
массы метанолом при температуре
125 - 135°C и давлении 7-10 ати, при
молярном соотношении реакционная
масса : метанол 1:1.

Изобретение относится к улучшен-
ному способу получения метиловых
эфиров жирных кислот, применяемых
для производства первичных спиртов,
алкиламидов, пластификаторов и т.д.

Известны способы этерификации
жирных кислот метиловым спиртом в
присутствии серной кислоты или дру-
гих кислых катализаторов.

При каталитической этерификации
возникает ряд трудностей, связан-
ных с необходимостью применения кис-
лотоупорной аппаратуры. Кроме того,
этот процесс сопровождается побочными
реакциями, приводящими к потере син-
тетических жирных кислот (СЖК) и
ухудшению цвета продуктов этерифи-
кации.

Побочные реакции обусловлены на-
личием в жирных кислотах ненасыщен-
ных кислот, которые взаимодействуют
с серной кислотой по месту двойных

связей. Образующиеся при этом про-
дукты загрязняют эфиры.

Наиболее близким к описываемому
изобретению по технической сущности
и достигаемому результату является
способ термической этерификации
фракции жирных кислот, содержащей
 C_7-C_9 или $C_{10}-C_{16}$ парообразным или
жидким метанолом при температуре
300°C и давлении от 0 до 300 ати.

При парообразном способе этери-
фикации процесс осуществляется при
температуре 300°C и давлении 0-8 ати.
Степень превращения составляет 70,5-
83,1%.

При этерификации в жидкой фазе,
при соотношении жирные кислоты : ме-
танол 1-7 степень превращения сос-
тавляет 93-95%. ($T = 200-300^\circ C$ и $P =$
 $= 150-300$ ати).

При увеличении соотношения мета-
нол : синтетические жирные кислоты

BEST AVAILABLE COPY

(19) SU (11) 671223A1

(СЖК) до 33,5 : 1 конверсия достигает 99,5%.

Известный способ характеризуется применением высоких температур и давления, большого избытка метанола, а также низкой степенью этерификации (превращения).

Целью данного изобретения является упрощение технологии процесса.

Поставленная цель достигается описываемым способом получения метиловых эфиров жирных кислот этерификацией фракции жирных кислот, содержащей C_7-C_9 или $C_{10}-C_{16}$ метанолом при температуре 125-135°C и давлении 7-10 ати при мольном соотношении кислоты : метанол 1:2.

Затем воду удаляют, а оставшуюся реакционную массу доэтерифицируют метанолом при тех же условиях, т.е. температуре 125-135°C и давлении 7-10 ати при мольном соотношении реакционная масса : метанол 1:1.

Выход метиловых эфиров составляет 98-98,8%.

Отличительными признаками заявляемого способа является проведение этерификации при температуре 125-135°C и давлении 7-10 ати при соотношении фракция кислот : метанол 1:2 с последующим удалением воды и доэтерификацией оставшейся реакционной массы метанолом в соотношении 1:1 при температуре 125-135°C и давлении 7-10 ати, что позволяет упростить технологию процесса.

Технология способа состоит в следующем.

Смесь метанола и жирных синтетических кислот, взятые в мольном соотношении 2:1, подавали в 1-ый этерификатор и выдерживали в течение 6 ч при температуре 130°C и давлении 8-9 ати. Далее реакционную массу из первого этерификатора через дроссельный вентиль подавали в отгонную колонну, где при атмосферном давлении и темпе-

ратуре низа колонны 120-130°C отгоняли пары реакционной воды и метанола. Полученные метиловые эфиры анализировали на полноту этерификации, затем смешивали с эквимольным количеством метанола, подогревали до температуры 130°C и подавали во 2-ой этерификатор, где при давлении 8-9 ати выдерживали в течение 6 ч. Полученные эфиры выделяли вышеуказанным способом и анализировали на полноту этерификации.

Пример 1. 10 кг синтетических жирных кислот C_7-C_9 насосом-дозатором подавались на смешение с метанолом, который брался в 2-х кратном молярном избытке от стехиометрического и смесь с заданной производительностью поступала через подогреватель, где подогревалась до 130°C, в первый этерификатор.

Температура в этерификаторе поддерживалась 130±5°C, давление при этом составляло 8-9 ати. Время пребывания реагентов в зоне реакции составляло 6 часов, начиная от момента подогрева в подогревателе.

Из последней секции этерификатора реакционная масса поступала через дроссельный вентиль в отгонную колонну, где при атмосферном давлении и температуре низа колонны 120-130°C отгонялись пары метанола и воды. Полученные метиловые эфиры анализировались на полноту этерификации и затем насосом подавались на смешение с метанолом, количество которого соответствовало кратному количеству по отношению к исходным СЖК C_7-C_9 и далее через подогреватель, температура в котором составляла 130°C, смесь поступала во второй этерификатор. Температура во втором этерификаторе поддерживалась в пределах 130±5°C, давление составляло 8-9 ати. Время пребывания реагентов в зоне реакции от подогревателя до выхода из этерификатора составляло 6 ч.

Расход и выход продуктов, в кг:

По стадии этерификации:			
Взято: СЖК C_7-C_9	10,0	Получено: Метиловые эфиры СЖК	
метанол	4,5	C_7-C_9	9,86
		СЖК C_7-C_9	1,02
		метанол	2,5
		вода	1,12

BEST AVAILABLE COPY

По стадии доэтерификации

Взято: метиловые эфиры		Получено: метиловые эфиры СЖК	
СЖК C_7-C_9	9,86	C_7-C_9	10,76
СЖК C_7-C_9	1,02	СЖК C_7-C_9	0,19
метанол	2,28	метанол	2,10
		вода	0,12

Пример 2. Для переработки были использованы синтетические жирные кислоты фракции $C_{10}-C_{16}$. Условия этерификации и установка те же,

10

что и в примере 1, время этерификации составляло по 4 ч на каждой стадии. Расход и выход продуктов, кг:

По стадии этерификации

Взято: СЖК $C_{10}-C_{16}$	10,0	Получено: метиловые эфиры СЖК	
метанол	3,02	$C_{10}-C_{16}$	9,8
		СЖК $C_{10}-C_{16}$	0,8
		метанол	1,63
		вода	0,79

По стадии доэтерификации

Взято: метиловые эфиры		Получено: метиловые эфиры	
СЖК $C_{10}-C_{16}$	9,8	СЖК $C_{10}-C_{16}$	10,52
СЖК $C_{10}-C_{16}$	0,8	СЖК $C_{10}-C_{16}$	0,12
метанол	1,2	метанол	1,1
		вода	0,06

Пример 3. Для переработки использовалась олеиновая кислота. Условия этерификации и установка те же,

что в примере 1, время этерификации составила по 3 ч на каждой стадии.

30

Расход и выход продуктов, в кг:

По стадии этерификации

Взято: олеиновая кислота	10,0	Получено: метиловые эфиры олеиновой кислоты	9,6
метанол	2,24	олеиновая кислота	0,85
		метанол	1,21
		вода	0,58

По стадии доэтерификации:

Взято: метиловые эфиры олеиновой кислоты	9,6	Получено: метиловые эфиры олеиновой кислоты	10,28
олеиновая кислота	0,85	олеиновая кислота	0,2
метанол	0,96	метанол	0,89
		вода	0,04

В табл. представлены качественные характеристики продуктов этерифика-

50

ции, полученных по предлагаемому способу.

Результаты термической эстерификации синтетических жирных кислот, фракции C_7-C_9 ,
 $C_{10}-C_{16}$ и олеиновой кислоты метиловым спиртом

Наименование кислот	Исходные качественные показатели			Качественные показатели продуктов после I-го эстерификат.			Качественные показатели продуктов после II эстерификат.		
	кислотное число, мгКОН/г	эфирное число, мгКОН/г	молное число, г I_2 /100 г	кислотное число, мгКОН/г	эфирное число, мгКОН/г	степень эстерификации, %	кислотное число, мгКОН/г	эфирное число, мгКОН/г	степень эстерификации, %
1. Синтетические жирные кислоты фракции C_7-C_9	392	2,4	-	39,8	322,5	89,8	7,1	352,4	98,1
2. Синтетические жирные кислоты фракции $C_{10}-C_{16}$	265	3,1	-	21,0	231,2	92,0	3,2	248,1	98,8
3. Олеиновая кислота	196,5	1,9	88,6 ^{*)}	16,3	173,1	91,5	4,0	185,7	98,0

^{*)} Молное число метиловых эфиров олеиновой кислоты после эстерификации до глубины 98% было равно 84,0 г. моля/100 г, что близко к теоретическому

BEST AVAILABLE COPY

Редактор Е.Гиринская Составитель Техред М.Моргентал Корректор Т.Палий

Заказ 4571

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г.Ужгород, ул. Гагарина, 101